



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 15/00, C08K 5/18, 5/41, B29B 13/00, C08J 5/00 // (C08L 15/00, 21:00)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/36956</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月9日(09.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01099</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月31日(31.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/104349 1996年3月29日(29.03.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/J) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 藤井義徳(FUJII, Yoshinori)(JP/J) 〒235 神奈川県横浜市磯子区磯子二丁目15番33号 Kanagawa, (JP)</p> <p>池田篤美(IKEDA, Atsumi)(JP/J) 〒210 神奈川県川崎市川崎区田島町5番2号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーボート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>HIGHLY SATURATED NITRILE COPOLYMER RUBBER, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF, HEAT-RESISTANT RUBBER COMPOSITIONS COMPRISING THE RUBBER AND COMPOSITES COMPRISING THE RUBBER AND FIBERS</b></p> <p>(54)発明の名称 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、その製造方法、それを含む耐熱性ゴム組成物およびゴムと繊維との複合体</p> <p>(57) Abstract A highly saturated nitrile copolymer rubber lowered in Mooney viscosity by 15 or more points by applying a high shearing stress thereto in the presence of an age resister, which has a Mooney viscosity of 5 to 135 and a ratio of weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn) of 3 to 5 and exhibits an increase in Mooney viscosity of as little as 10 or less points as measured after the rubber has been allowed to stand in the air at room temperature for 30 days after the above lowering of the Mooney viscosity. This rubber exhibits little viscosity change with the lapse of time and is excellent in processability and storage stability. The rubber can be blended with other heat-resistant rubbers to give heat-resistant rubber compositions, while it can be filled with fibers to give composites excellent in strength characteristics.</p>		

# (57) 要約

老化防止剤の存在下に高剪断力を付与することによってそのムーニー粘度を15ポイント以上低下させたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、ムーニー粘度が5～135であり、重合平均分子量Mw/数平均分子量Mn比が3～5であり、かつ、ムーニー粘度を低下させた後、室温の空气中に30日間放置せる間のムーニー粘度の上昇が10ポイント以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、粘度の経時変化が小さく、加工性および保存安定性に優れている。このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、他の耐熱性ゴムと混合して耐熱性ゴム組成物として用いることができ、また、繊維と複合して強度特性に優れた複合体とすることができる。

## 参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TR	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

## 明 細 書

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、その製造方法、それを含む耐熱性ゴム組成物およびゴムと繊維との複合体

## 技 術 分 野

本発明はニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに高剪断力を付与することによってそのムーニー粘度を低下せしめた加工性のよいニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、その製造方法、該低ムーニーニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと耐熱性ゴムとの混合物、および該ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと繊維との複合体に関する。

## 背 景 技 術

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、すなわち、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の水素化物は耐熱性、耐油性および耐候性に優れたゴムとして知られている。このゴムの加硫物に高い強度特性を付与するために補強繊維と一体化せしめた加硫物も知られている。この繊維補強加硫物が十分高い強度を示すためには、ゴムが繊維中の間隙に十分ゆき亘り充満するようにゴムが良好な流動性ないし加工性をもたねばならない。

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに良好な加工性を付与するために、高剪断力によってそのムーニー粘度を低下させる方法が提案されている（特開平3-122103号）。この提案された方法は、酸素または過酸化物のような酸素供与体とラジカル転移剤の存在下に、ムーニー粘度55～100の水素化ニトリルゴムを高剪断強度で剪断することによって熱酸化分解して、ムーニー粘度を30～50に低下することからなる。

この提案された方法は、熱酸化分解時に発生する遊離ラジカルを酸素供与体で安定化するものであるが、高剪断処理後に存在する過酸化物、カルボキシル基、カルボニル基などがゲル化の原因となるため、高剪断処理後に通常の老化防止剤を配合しても、ゴムの保存中にムーニー粘度が上昇することが判明した。

## 発 明 の 開 示

本発明の目的は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに高剪断力を付与してムーニー粘度を低下せしめた加工性のよいゴムであって、剪断処理後の保存中における粘度上昇が抑制された安定性のよいゴム、そのような加工性のよいゴムの製造方法、加工性が改良された耐熱性ゴム混合物、およびそのような加工性のよいゴムと繊維との複合体を提供することにある。

本発明によれば、老化防止剤の存在下に高剪断力を付与することによってそのムーニー粘度を15ポイント以上低下させたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、ムーニー粘度が5～135であり、重量平均分子量 $M_w$ ／数平均分子量 $M_n$ 比が3～5であり、かつ、ムーニー粘度を低下させた後、室温の空气中に30日間放置せる間のムーニー粘度の上昇が10ポイント以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが提供される。

本発明によれば、さらに、ニトリル基含有高飽和ゴム共重合体ゴムに高剪断力を付与することによってそのムーニー粘度を低下させる方法において、老化防止剤の存在下に高剪断力を付与することを特徴とする低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに、上記の低ムーニー・ニトリル基含有高飽和ゴム共重合体ゴムと耐熱性ゴムとの混合物であって、該低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの量を少なくとも5重量%以上含有することを特徴とする耐熱性ゴム組成物が提供される。

本発明によれば、さらに、上記の低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと繊維とからなるゴムと繊維との複合体が提供される。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。

(ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム)

本発明で高剪断処理されるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどのエチレン性不

飽和ニトリルと、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどの共役ジエンとの共重合体、または、上記の二種の単量体およびこれと共重合可能な単量体、例えば、スチレンなどのビニル芳香族化合物、(メタ) アクリル酸、アルキル(メタ) アクリレート、アルコキシアルキル(メタ) アクリレート、シアノアルキル(メタ) アクリレートなどの少なくとも1種との多元共重合体であるニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を水素化したゴムである。

このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を通常10～60重量%、好ましくは30～50重量%、共役ジエンを通常40～90重量%、任意成分である共重合可能な単量体を0～50重量%の割合で含むニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合の含有量を70%以上、好ましくは90%以上を水素化したものである。共重合体ゴム中のエチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が10重量%未満では耐油性が十分ではなく、逆に、60重量%を越えると弾性が低下するので好ましくない。水素化されていない炭素-炭素二重結合の含有量が30重量%を越えると、強度特性が低下する。このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは一般に良好な耐油性、耐熱性および耐候性を有する。

このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの具体例としては、水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、水素化アクリロニトリル-イソプレン共重合体ゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート共重合体ゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート-メタクリル酸共重合体ゴムなどが挙げられる。

この高剪断処理前のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（以下、「高ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム」ということがある）のムーニー粘度〔ML<sub>1-4</sub>（100℃）〕は通常60～150の範囲、好ましくは80～100の範囲である。また、そのヨウ素価は120以下、好ましくは60以下、より好ましくは30以下である。

（老化防止剤）

本発明の加工性のよい低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、上記の高ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに老化防止剤の存在下に高剪断力を付与してそのムーニー粘度 $ML_4$ を低下させて得られる。

本発明で使用する老化防止剤は、ゴム技術の分野において、ゴムの酸化反応などにより生成するゴムラジカルやゴムヒドロペルオキシラジカルを酸化連鎖反応機構に関与しない型にしたり、ヒドロペルオキシドを安定なアルコール型に変化させてしまうような機能を有するものであり、ゴムの老化を防ぎ、その寿命を長くする目的で使用する有機化合物である。

本発明で使用する老化防止剤は、通常、芳香族二級アミン系、アミン・ケトン系、メルカプトベンゾイミダゾール系、ビスフェノール系、モノフェノール系、チオビスフェノール系、ヒドロキノン系、ニッケル塩系、チオウレア系、チオエーテル系およびリン系の各老化防止剤の中から選ばれる。これらの中でも、芳香族二級アミン塩系、アミン・ケトン系、メルカプトベンゾイミダゾール系およびビスフェノール系の老化防止剤が好ましい。

芳香族二級アミン系老化防止剤は窒素原子に芳香族環が結合した二級アミンであり、その具体例としては、オクチル化ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、4, 4'-ビス（ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミンなどのジアリールアミン系老化防止剤、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ジナフチル-p-フェニレンジアミンなどのジアリール-p-フェニレンジアミン系老化防止剤、およびN-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(メタアクリロイル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどのアルキル・アリール-p-フェニレンジアミン系老化防止剤が挙げられる。

アミン・ケトン系老化防止剤は芳香族アミンとケトンとの縮合生成物であって、その具体例としては、アニリン・アセトン縮合生成物、p-フェネジン・アセトン縮合物、ジフェニルアミン・アセトン縮合物などが挙げられる。

メルカプトベンゾイミダゾール系老化防止剤の具体例としては、メルカプトベンゾイミダゾールおよびその亜鉛塩、メルカプトメチルベンゾイミダゾールおよびその亜鉛塩などが挙げられる。

ビスフェノール系老化防止剤の具体例としては、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのビスフェノール・アルカン; および4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのビスフェノール・スルフィドが挙げられる。

モノフェノール系老化防止剤の具体例としては、スチレン化フェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)フェノール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートなどが挙げられる。

チオビスフェノール系老化防止剤の具体例としては、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フルフィド、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-ο-クレゾール)などが挙げられる。

ヒドロキノン系老化防止剤の具体例としては、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノンなどが挙げられる。

ニッケル塩系老化防止剤の具体例としては、ニッケルジメチルジチオカーバメート、ニッケルジエチルジチオカーバメート、ニッケルジブチルジチオカーバメート、ニッケルイソプロピルキサントゲン酸塩などが挙げられる。

チオウレア系老化防止剤の具体例としては、1, 3-ビス(ジメチルアミノプロピル)チオウレア、トリブチルチオウレアなどが挙げられる。

チオエーテル系老化防止剤の具体例としては、ジラウリル-3, 3'-チオジブ

ロピオネート、ジステアリルー 3, 3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) などが挙げられる。

リン系老化防止剤の具体例としては、トリス (ノニル化フェニル) フォスファイトなどが挙げられる。

老化防止剤の使用量は、高ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 100 重量部に対し、通常 1~10 重量部、好ましくは 2~5 重量部である。

老化防止剤は単独で用いても、または二以上を組合せ用いてもよい。また、高剪断力を付与するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに一度に添加しても、または分割添加してもよい。二種以上の老化防止剤を用いる場合、例えば、最初にアミン・ケトン系老化防止剤を添加し、押出機から押出し、後にメルカプトベンゾイミダゾール系老化防止剤を添加することもできる。

#### (高剪断力付与処理)

本発明の高剪断力付与処理によって、高ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのムーニー粘度  $ML_4$  は 60~150 の範囲から 15 ポイント以上、好ましくは 30 ポイント以上低下し、ムーニー粘度が 5~135、好ましくは 20~90 の範囲となる。この処理は、通常、酸素、過氧化物、硝酸塩などのような酸素供与体の実質的不存在下に剪断速度 500~5,000  $S^{-1}$ 、好ましくは 800~5,000  $S^{-1}$  および温度 180~380℃、好ましくは 250~350℃において行われる。高い生産性をもって処理を行うには剪断速度は 2,000~5,000  $S^{-1}$  であることが望ましい。ここで、酸素供与体の実質的不存在下とは、特開平 3-122103 号に記載されているように、上記酸素供与体を共存させる態様を含まないことを意味し、必ずしも窒素などの不活性ガス雰囲気下での処理に限定されるものではない。

高剪断力付与処理によってムーニー粘度が上記の所定の範囲まで低減されたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、そのようにムーニー粘度を低下させた後、室温の空气中に 30 日間放置せる間のムーニー粘度の上昇が最大でも 10 ポイント以下、好ましくは 5 ポイント以下であり、その分子量分布が重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) として通常 3 以上、5 以下



の範囲であり、好ましくは3.5以上、4.5以下の範囲であり、実質的にゲルを含有しないゴムである。ここで、平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定により標準ポリスチレンに換算したものである。また、ゲル量は80メッシュ金網を用いてメチルエチルケトン中に48時間浸漬後に測定される値を指す。

剪断力を付与するのに適当な装置としては、単軸または多軸スクリューを具えた押出機が挙げられ、特に二軸スクリュー押出機が好ましく用いられる。二軸スクリュー押出機の中でも、特に好ましくは完全かみ合い型でスクリューが同方向に回転する二軸押出機を挙げることができる。スクリューの形状は、二条以上のスクリューを用いることが剪断力を与えるうえで好ましく、特に二条スクリューまたは三条スクリューがさらに好ましい。具体的な態様は以下のとおりである。

押出機のL/D（長さ／直径）比は好ましくは少なくとも30であり、より好ましくは30～50である。30より小さいと、冷却ゾーンが十分に確保できず、そのため押出機の出口でゴムが十分に冷却されず、ゴムがうまく引取れなかったり、高温で押出されるため、ゴムの劣化あるいはゲル化が起こり易い。つまり、ゴムは粘度が高いため高剪断下では発熱が非常に大きくゴムが簡単に高温に達する。そのためゴムを押出機から押出される前に充分冷却されることが必要であり、押出機の冷却ゾーンを必要なだけ設けることが望ましい。押出機の出口のゴム温度は好ましくは360℃以下、より好ましくは330℃以下である。

一般に、直列に連なる複数のバレルから構成される押出機であって、原料投入用ホッパーに続く押出機の最初の1/3の帯域では原料を溶融させるとともに、老化防止剤をゴムに均一分散させた、本質的な均一なブレンドが形成される。この帯域におけるスクリュー構成は、基本的に送りの搬送セクションで構成され、材料を徐々に圧縮する構成が用いられる。また、設定温度も溶融混練が適当に行われる様な設定が好ましく、実際には、250℃まで数段階に上昇させることが好ましい。

続く1/3の帯域では、混練セクションで構成されるスクリューが用いられ、スクリューの剪断力を利用して、所定の高温でゴムに剪断力を付与される。こ

の時の温度設定は、好ましくは240～320℃であり、より好ましくは260から300℃である。高温であればあるほど、ムーニー粘度の低下率は大きくなるが、ゴム温度の上昇をきたし、ゴムが充分冷却されないうちに押出され、その結果、上記のごとくゴムの劣化、ゲル化を惹き起こし好ましくない。また、240℃より低いと、ゴムのムーニー粘度の低下量が小さい。しかし、剪断発熱でゴム温度を上昇させるという手段も考えられるが、押出機での安定生産性にかけるため、上記のような温度の設定が好ましい。

続く最後の1/3の帯域では高温に加熱したゴムを冷却する帯域であり、さらに脱気用ベントが設けられ減圧下に水分や揮発性の副生成物が除去され、最後に押出しヘッドを具えた押出し帯域からムーニー粘度が低下されたゴムが押出される。この帯域におけるスクリー構成は基本的に剪断力の小さい送りの搬送セクションを用いて構成されることが好ましい。つまり、ゴムがこの帯域を通過する間に充分冷却される必要があり、その通過に要する時間は、スクリーのピッチで制御することができる。この時の温度設定は180～250℃である。脱気帯域は10～750 mmHg、好ましくは700～750 mmHgの減圧状態に保持されるが、常圧に保持しても差し支えない。

所望により、剪断力付与処理を行うに際し、例えば、2-ベンゾアミドチオフェノールの亜鉛塩のような素練り促進剤を添加してもよい。

ムーニー粘度の低下度合いは、主に剪断速度を変えて制御することができる。ムーニー粘度の低下に必要な剪断速度は通常500～5,000 s<sup>-1</sup>の範囲である。ムーニー粘度の低下度合いは、剪断速度のほか温度および時間などの要因に依存しても変わるので、適切な剪断速度は、これらの要因を考慮して所望する低ムーニー粘度が得られるように選定されるべきであり、最適の剪断速度は実験によって容易に求めることができる。

本発明方法により製造される低減されたムーニー粘度を有するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムには、その用途に応じて、種々の成分が添加される。一般に、加硫剤、他のゴム成分や樹脂成分を添加することができる。その他、ゴム分野において使用される通常の配合剤、例えば、補強剤（カーボンブラック、シリカ

、タルクなど）、充填剤（炭酸カルシウム、クレーなど）、加工助剤、プロセス油、他の酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、シランカップリング剤、着色剤などを配合することができる。とくに加硫剤として、硫黄系加硫剤または有機過酸化物系加硫剤を配合することにより、良好な加硫性組成物を得ることができる。

使用する硫黄系加硫剤としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、N，N′-ジチオービス（ヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2）、含りんポリスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄化合物；さらに、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-（4′-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾールなどの硫黄を含む加硫促進剤を挙げることができる。

さらに、これらの硫黄系加硫剤に加えて、亜鉛華、ステアリン酸などの加硫促進剤；グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、ザンテート系などの他の加硫促進剤を使用することができる。硫黄系加硫促進剤の使用量は特に限定されないが、通常、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100重量部当り、0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

また、有機過酸化物系加硫剤としては、例えば、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、2，5-ジメチル-t-ブチルペルオキシヘキサン、2，5-ジメチル-t-ブチルペルオキシヘキシン、1，3-ビス（t-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、p-クロロベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、t-ブチルベンゾエートなどが挙げられる。有機過酸化物系加硫剤の使用量は、通常ゴム100重量部当り、0.01～30重量部、好ましくは、0.1～10重量部である。

また、他の併用可能な加硫剤としてはトルメチロールプロバントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレ

ートなどの多官能性化合物が挙げられる。さらに、金属せっけん／硫黄系、トリアジン／ジチオカルバミン酸塩系、ポリカルボン酸／オニウム塩系、ポリアミン系（ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、エチレンジアミンカルバメート、トリエチレンアミンなど）、安息香酸アンモニウム塩系などの加硫剤も必要に応じて併用できる。

本発明により高剪断処理された低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、良好な加工性を示し、しかも、ムーニー粘度を低下させた後室温の空气中に30日間放置せる間のムーニー粘度の上昇は最大でも10ポイント以下、好ましくは5ポイント以下であり、実質的にムーニー粘度の大きな変化はなく、保存安定性に優れたものである。

#### （耐熱性ゴム組成物）

本発明の低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは単独で加硫剤、充填剤などを配合した加硫性ゴム組成物として使用することができるが、これと他の耐熱性ゴムと組み合わせることにより、加工性が改良された耐熱性ゴム組成物を得ることができる。本発明により高剪断処理された低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの耐熱性ゴム組成物中の割合は特に限定されないが、通常少なくとも該ゴム組成物全体の5重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上であり、最大95重量%以下である。

ここで、耐熱性ゴムとは、ゴム業界において通常耐熱性を有するゴムとして知られるゴムであって、天然ゴムなどが汎用ゴムと呼ばれるのに対して、特殊ゴムと呼ばれているゴムである。具体的には、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムまたはその水素化ゴム、エチレン系飽和型共重合体ゴム、ポリアクリル酸エステル系重合体ゴム、ポリエーテルゴム、フッ素ゴムなどである。耐熱性ゴムは2種以上の異なるゴムを併用して用いることもできる。使用される耐熱性ゴムのムーニー粘度〔ML<sub>1-4</sub>（100℃）〕は、ゴムの種類に依存して変わるが、通常10～180、好ましくは40～90である。

耐熱性ゴムとしてのニトリル基含有不飽和共重合体ゴムまたはその水素化ゴムの具体例としては、本発明の低ムーニー・ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの

製造に用いる前述したものと同一ものが挙げられる。

エチレン系飽和型共重合体ゴムは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンとの共重合体であって実質的に飽和型の共重合体ゴムである。その代表例は、エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元または多元重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-非共役ジエン多元重合体ゴムなどのエチレンと炭素数3~14の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする結晶化度20%以下、好ましくは10%以下の低結晶性または非晶質のエラストマーまたはそれらの混合物である。中でも好ましいものはエチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体ゴムである。ここで、非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどが用いられ、これらのうち、ジシクロペンタジエンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンを第三成分とする共重合体が好ましい。これらのエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムのヨウ素価は好ましくは20以下である。これらのエチレン系飽和型共重合体ゴムでは、エチレン単位/ $\alpha$ -オレフィン単位は50/50~90/10、好ましくは60/40~84/16（モル比）の割合であり、（エチレン+ $\alpha$ -オレフィン）単位/非共役ジエン単位（三元あるいは多元共重合体の場合）は通常98/2~90/10、好ましくは97/3~94/6（モル比）である。

使用されるポリアクリル酸エステル系重合体は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどの炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート単位および/またはメトキシメチルアクリレートなどの炭素数8以下のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレート単位を少なくとも80モル%以上含む共重合体ゴムである。

共重合される単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルピリジンなどの芳香族ビニル系単量体；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル、*o*-または*p*-トリフ

ルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフッ素含有ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸およびそれらの無水物；ならびにポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

さらに、通常ポリアクリル酸エステル系重合体ゴムの架橋性単量体として使用される単量体を共重合することもできる。使用できる単量体としては、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート、ビニルベンジルクロライド、2-クロロエチルビニルエーテル、クロロメチルビニルケトン、5-クロロメチル-2-ノルボルネンなどの活性塩素含有不飽和単量体、2-クロロエチルビニルエーテルなどの非活性塩素含有不飽和単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和単量体などが挙げられる。その他、カルボキシル基含有不飽和単量体も使用することができる。これらの単量体のなかでも活性塩基含有不飽和単量体が好ましい。

上記のポリアクリル酸エステル系重合体ゴムの中でも、特に、エチルアクリレート90モル%以上、好ましくは95モル%以上と、これと共重合可能な単量体10モル%以下、好ましくは5モル%以下とを構成単位とし、実質的に炭素-炭素不飽和結合を含有しない共重合体が望ましい。このようなエチルアクリレート共重合体を用いると、高い耐熱性を有し、かつ長期間保持しても硬化劣化をほとんど生じないゴム組成物を得ることができる。そのようなエチルアクリレート共重合体を得るために、エチルアクリレートと共重合される単量体としてはエチルアクリレートとの共重合に関与する炭素-炭素二重結合の他には実質的に炭素-炭素二重結合（ただしベンゼン環を除く）をもたない単量体が用いられる。

一般に、アクリルゴムの架橋用成分としてアクリレートとの共重合に関与する炭素-炭素二重結合の他に炭素-炭素二重結合を有する不飽和化合物（例えば、ブタジエン、2-ブテニルアクリレート、テトラヒドロベンジルアクリレート、

アリルアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなど）も用いられているが、このような炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和化合物は硬化型劣化を促進するので高い耐熱性が要求される用途においてはできるかぎり用いないことが好ましい。

本発明で耐熱性ゴムとして使用されるポリエーテル系ゴムは、エピクロルヒドリンおよび炭素数 2 ～ 10 を有するアルキルオキシランからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類以上のモノマーの重合体または共重合体、および、これらのモノマーと共重合可能な不飽和結合含有エポキシ化合物が最大 10 モル%（該モノマーと該不飽和結合含有エポキシ化合物との共重合組成は 100 モル%である）共重合された共重合体である。

炭素数 2 ～ 10 を有するアルキルオキシランの具体例としては、オキシラン、メチルオキシラン、エチルオキシラン、プロピルオキシラン、ブチルオキシラン、ヘキシルオキシラン、オクチルオキシランなどが挙げられる。なかでも、オキシラン（エチレンオキサイド）、メチルオキシラン（プロピレンオキサイド）が好ましく、とくにメチルオキシランが好ましい。

これらのモノマーと共重合可能な不飽和結合含有エポキシ化合物としては、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジリタコネートなどが挙げられる。なかでも、アリルグリシジルエーテルが好ましい。

ポリエーテルゴムの具体例としては、ポリエピクロルヒドリンゴム、エピクロルヒドリン－エチレンオキサイド共重合ゴム、エピクロルヒドリン－エチレンオキサイド－アリルグリシジルエーテル共重合ゴム、エピクロルヒドリン－エチレンオキサイド－プロピレンオキサイド共重合ゴム、エピクロルヒドリン－エチレンオキサイド－プロピレンオキサイド－アリルグリシジルエーテル共重合ゴム、プロピレンオキサイド－アリルグリシジルエーテル共重合ゴムなどが挙げられる。

本発明において耐熱性ゴムとして使用されるフッ素ゴムは、以下の含フッ素モノマーの組み合わせから導かれる共重合体ゴムが挙げられる。

含フッ素モノマーとしては、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニリデン）などを用い、さらにこれらと共重合可能なモノマーとして、アクリル酸エステルなどのビニル化合物、プロピレンなどのオレフィン化合物あるいはジエン化合物、塩素、臭素、ヨウ素を含有する含ハロゲンビニル化合物などを共重合したゴムを挙げることができる。

このようなフッ素ゴムの具体例としては、フッ化ビニリデンートリフルオロクロロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン三元共重合体、四フッ化エチレンープロピレン共重合体、四フッ化エチレンーフッ化ビニリデンープロピレン三元共重合体などが挙げられる。

このフッ素ゴムの具体例としては、有機過酸化物と架橋助剤の組み合わせて架橋し、ポリオール系架橋剤またはアミン系架橋剤で架橋しないタイプ、例えば JSR アプラス 150P（日本合成ゴム製）、有機過酸化物では架橋し難く、ポリオールまたはアミンで架橋するタイプ、例えば バイトン A、同 B、同 E 60C（デュポン社製）、テクノフロン（モンテエジソン社製）などが挙げられる。

さらに、耐熱性ゴムとして、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにエチレン性不飽和カルボン酸金属塩を配合してなる高強度エラストマー組成物（例えば、特開平 1-306443 号公報）を用いることにより、さらに高強度な耐熱性ゴム混合物を得ることができる。

使用されるエチレン性不飽和カルボン酸金属塩としては、1 または 2 以上のカルボキシル基を有する炭素数 5 以下のエチレン性不飽和カルボン酸と金属とがイオン結合した構造を持つものであればよい。

エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸；マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなどの不飽和カルボン酸の炭素数 1～8 のアルキル基を有するモノエステル化合物などが挙げられる。



金属としては、上記エチレン性不飽和カルボン酸と塩を形成するものであれば特に制限されないが、通常、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銀、鉛などを使用でき、これらの中でも強度特性の点から、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムが適しており、とくに亜鉛が好ましい。

上記のエチレン性不飽和カルボン酸と金属とのモル比は、 $1/0.5 \sim 1/3$ の範囲内が好ましい。

これらのエチレン性不飽和カルボン酸金属塩は、他の成分と配合、混練してエラストマー組成物を製造する時に、金属塩の形でエラストマーに配合してもよく、また前記のエチレン性不飽和カルボン酸と前記金属の酸化物、水酸化物、または炭酸塩とを添加して混練等の操作中にこれらを反応させて生成させてもよい。

エチレン性不飽和カルボン酸金属塩の使用量は特に制限されないが、通常、エラストマー100重量部あたり3～120重量部、好ましくは5～100重量部、とくに好ましくは10～60重量部の範囲で使用される。使用量が過度に少いとき、または、過度に多いときはエラストマー製品の強度特性が劣るので好ましくない。

耐熱性ゴム混合物には、必要に応じて、前述したように、ゴム分野において使用される通常の他の配合剤、例えば、補強剤（カーボンブラック、シリカ、タルクなど）、充填剤（炭酸カルシウム、クレーなど）、加工助剤、プロセス油、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、加硫助剤、着色助剤などを配合することができる。

耐熱性ゴム混合物の製造方法は特に限定されないが、通常は、押出機やロール、バンバリーミキサーなどの混合機により、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、耐熱性ゴムおよび加硫剤その他の配合剤とを混練・混合することによって該ゴム混合物を製造する。

（ゴムと繊維との複合体）

本発明により高剪断処理されることによって得られるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、良好な加工性を示し、ナイロンなどの各種繊維との接着性が改良

されることから、該ゴムと繊維との複合体からは、加硫接着によって接着強度および機械的強度に優れた製品が得られる。この複合体は、ベルト、ホースなどに有用である。使用される繊維には木綿のような天然繊維、レーヨンのような再生繊維、ナイロン、ポリエステル、ビニロン、芳香族ポリアミド繊維のような合成繊維、スチル繊維、ガラス繊維、カーボン繊維などが含まれる。これらの繊維は単独でも、または、二種以上組合せて用いてもよい。これらの繊維はステープル、フィラメントまたはコード状、ロープ状、帆布、すだれ状などの織布の形態で抗張体としてニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに埋設して用いられるが、繊維の種類および形態は目的とするベルトその他の種類（用途）に応じて適宜決定することができる。

繊維は共重合体ゴムと複合化するに先立って、それぞれの繊維に通常実施されている方法で接着前処理を行なうが、特別な処理は必要としない。例えば、レーヨン、ナイロンの場合は通常レゾルシンーホルマリンの初期縮合物の水溶液（以下、RFLと略記する）とゴムラテックスとの混合物（以下、RFLと略記する）によって接着処理が施される。

一方、ポリエステル、芳香族ポリアミドなどの繊維では分子構造上ゴムとの接着性が劣るため、前記RFLによる接着処理では十分な接着力が得られず、そのため、RFL処理に先立ってイソシアネート類、エチレンチオ尿素類、エポキシ類などの化合物またはこれらの化合物を適当に組合せた処理液で繊維を処理した後、熱処理し、次にRFL処理が行なわれる。ガラス繊維はRFL処理に先立ってエポキシシラン、アミノシラン（例、アミノプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤）による処理が一般的に有効である。

RFL処理で使用するゴムラテックスは特に限定されることなく、例えば、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル－ブタジエン－メタアクリル酸共重合体ラテックス、アクリロニトリル－ブタジエン－アクリル酸共重合体ラテックス、アクリロニトリル－ブタジエン－ビニルピリジン酸共重合体ラテックスおよびこれらの共重合体のブタジエン部分を水素化したもののなどのニトリル系共重合体ラテックス；エピクロロヒドリン重合体、エピクロ

ロヒドリンと一種以上の他のエポキシドまたはオキセタンとの共重合体、クロロブレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、架橋用モノマーとして塩素含有モノマーを共重合した塩素含有アクリルゴム、臭素化ブチルゴム、ポリ塩化ビニリデン；塩素化または臭素化ジエン系ゴム（アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴムなど）、塩素化または臭素化エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴムなどのハロゲン化重合体などのハロゲン含有重合体ラテックスが例示される。RFL処理に使用されるラテックスとして、前記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンを用いた場合にはゴム配合物と繊維との接着力をさらに強固なものにすることができるので好ましい。これらのゴムラテックスは単独であるいは混合して使用することができる。

該ゴムラテックスは乳化重合で製造されるものはその重合体ラテックスとしてそのまま使用でき、固形の重合体として入手できるものは通常転相法によりラテックス化して使用できるが、本発明においてはラテックスの製造方法は特に制限されない。

繊維を処理するためのRFL液は前記のゴムラテックスとRFとの混合液であり、該混合液の構成割合は特に限定されないが、通常該ラテックス対RFはそれぞれの固形分重量割合で10：1～2：1の範囲にあることが望ましい。また、RF液におけるレゾルシン対ホルマリンのモル比も特に限定されないが、通常1：3～3：1の割合であることが望ましい。さらに望ましくは1：1～1.5：1の範囲である。また、RF液はゴム配合物と繊維の加硫接着用に常用されている該混合液が使用でき、特に制限されない。

かかるRFL処理液による繊維の処理方法は本発明においては特に限定されないが、浸漬法に従って前記繊維を浸漬し、しかる後、熱処理を行なうのが一般的である。熱処理の条件も本発明においては特に限定されるものではなく、繊維の種類に従って多少の変動はあるが、浸漬により付着したRFLを反応定着するに十分な湿度と時間であり、通常140～210℃位で数分間行なわれる。なお、通常、繊維の種類によっては前記熱処理液への浸漬に先立って繊維を予めイソシ

アネート溶液、エポキシ溶液またはそれらの混合液に浸漬、乾燥処理しておくことも可能である。この場合、乾燥湿度は、後続の熱処理温度以下が望ましい。

上述のようなRFL処理を行なった繊維をニトリル基含有高飽和共重合体ゴム配合物と加硫接着させるが、該繊維はニトリル基含有高飽和共重合体ゴム配合物に混合され、または該ゴム配合物と積層されるなどした後、該ゴム配合物の通常の加硫条件に従って加硫が行なわれる。加硫の条件はとくに限定されないが、通常は0.5～10MPaの加圧下、130～200℃で1～120分間である。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム配合物は該ゴムとゴム工業で常用されている各種配合剤とを通常の混合液を用いて混合して配合ゴム組成物とされる。配合剤の種類および使用量はゴム-繊維複合体の使用目的（用途）に従って決められ、本発明においては特に限定されない。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および％は特に断りのないかぎり重量基準である。

実施例および比較例において、使用した老化防止剤は以下のとおりである。

(1) ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン) (RD、TMDQ；アミン・ケトン系“ノクラック224”)

(2) アルキル化ジフェニルアミン (ODA；芳香族二級アミン系“ナウガード445”)

(3) 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (2246、MBMBP；ビスフェノール系“ノクラックNS6”)

(4) 2-メチルカプトベンゾイミダゾール (MB、MBI；メルカプトベンゾイミダゾール系“ノクラックMB”)

ゴムの評価方法は以下のとおりである。

#### (1) 高速加硫性評価試験

所定の配合処方によって調製した未加硫ゴム組成物10グラムを用いて、日本ゴム協会規格SRIS 3102に従い、キュラストメーターによって、170℃におけるスコーチ時間(T<sub>5</sub>およびT<sub>95</sub>) (単位：分)、最大トルク(V<sub>max</sub>) および最小トルク(V<sub>min</sub>) (単位：kgf・cm)を測定した。T<sub>5</sub>の値は小さ

いほど加硫速度が速い。また、 $V_{max}$ の値は大きいほど架橋効率が高い。

## (2) 加硫物性評価試験

日本工業規格 J I S K 6 3 0 1 に従い、所定の配合処方によって調製した未加硫ゴム組成物を  $170^{\circ}\text{C} \times 20$  分の条件で加硫して得られた厚さ  $2\text{ mm}$  のシートを、3号形ダンベルを用いて打ち抜いて試験片を作成し、引張強さ（単位： $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）、 $100\%$ 、 $200\%$ または $300\%$ 伸長時引張り応力（単位： $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）および伸び（単位： $\%$ ）を測定した。圧縮永久歪（歪み率 $\%$ ）は荷重除去後 $150^{\circ}\text{C}$ で70時間保持した後、測定した。また、硬さは J I S スプリング式 A 形硬さ試験機を用いて測定した。さらに、反発弾性は J I S K 6 3 0 1 に従って測定した（単位： $\%$ ）。なお、耐油性試験については、J I S K 6 3 0 1 に従い、潤滑油 No. 3（動粘度  $31.9 \sim 34.1$ 、アニリン点  $69.5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、引火点  $162.7^{\circ}\text{C}$ ）中にゴム試験片を浸漬し、体積変化率（単位： $\%$ ）を測定した。

## (3) 結合ニトリル量

日本工業規格 J I S K 6 3 8 3 に従い、ケルダール法によって共重合体中の窒素含量を測定し、計算により結合ニトリル量を求めた（単位： $\%$ ）。

## (4) ムーニー粘度 $[ML_{1-4}]$

日本工業規格 J I S K 6 3 8 4 に従い、共重合体約  $40$  グラムを用いて  $100^{\circ}\text{C}$  に測定した。

## (5) 分子量、分子量分布

ゲルパーミエーション（溶媒：テトラヒドロフラン）により、標準ポリスチレンに換算した数平均分子量（ $M_n$ ）および重量平均分子量（ $M_w$ ）を測定した（単位：万）。また、 $M_w$ と $M_n$ との比を計算により求めた。

## (6) 加工性（ガーベダイ押出試験）

A T S M D - 2 2 3 0 - 7 7 に従い、ガーベダイを用いて、所定の配合組成を有する未加硫ゴム組成物を押出し、ダイスエル（ $\%$ ）および押出量（ $\text{g}/\text{分}$ ）を求めるとともに、押出物の形状ないし状態を、膨油度・多孔度ならびにエッジ、表面およびコーナー部について評価し、それぞれ4等級で表示した。各評価項

目とも4が最良、1が最悪である。

(7) 加工性 (バンバリー、ロール混練試験)

(イ) バンバリー混練時の電力消費量

堺重工株式会社製、1. 7リットルバンバリーを用い、回転数100rpm、ローターの回転数比1. 12でゴムとカーボンブラックの混練を行った。その際、まずゴムを投入し1分間、ゴムの素練りを行い、その後カーボンブラックを一括で投入し3分間混練を行なった。この時、いったんバンバリーを停止し、投入口のまわりに付着したカーボンははけで掻き落とした。その後、再び1分間混練を行い、取り出した。この時、電力消費量は、このバンバリーでの一連の混練工程でかかった電力量を、キロワットで表した。

(ロ) ロール加工性

バンバリーから取り出したゴムのカーボンマスターバッチに、その他の配合剤を投入する際、とくに混練性に優れるものをA、通常の混練で問題なく混練できるものをB、バギングが発生し混練に手間取ったものをC、バギングの発生がひどく、混練が著しく困難であったものをDで表現した。

(ハ) ロールバギング限界の間隙

ロールにて配合剤の混練が終わった後、ロールの間隙を2mmから0. 5mmづつ開けて行き、ゴムのバギングが始まったロール間隙であらわした。すなわち、ロール間隙の広い方がロール混練性に優れる。

(8) フィラーゲル (重量%)

フィラーゲルは、ゴムとカーボンブラックなどの配合剤とを混練後、80メッシュ金網を用いてメチルエチルケトン中に48時間浸漬後に測定した値である。

実施例1～4、比較例1、2

水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム (水素化NBR、水素化率90%、ヨウ素価28、結合アクリロニトリル含有量36%、ムーニー粘度ML<sub>4</sub> 78) 100重量部と老化防止剤3重量部とを二軸押出機に供給し下記条件下に高剪断力付与処理を行った (実施例1～4)。

二軸押出機：プラスチック工学研究所製BT-40、スクリー径38mm、

スクリー長さ1600cm、L/D 42、7バレル構成、

スクリー回転数400rpm、処理速度7kg/時間

設定温度：バレル1（投入ゾーン）100℃

設定温度：バレル2（熔融ゾーン）250℃

バレル3～6（混練、剪断ゾーン）250～290℃

バレル7（混練、脱気ゾーン）200～250℃、720mmHg

剪断速度：3，200S<sup>-1</sup>

バレル1～7中滞留時間：120～180秒

剪断処理後のゴムを常温で大気中に保存し、押出直後および1、5、8、15、22、29および61日経過後にムーニー粘度を測定した。

さらに、比較例として、老化防止剤を配合せずに水素化NBRの剪断力付与処理を行った場合（比較例1）、および、同様に老化防止剤を配合せずに水素化NBRの剪断力付与処理を行い、その後に老化防止剤を配合した場合（比較例2）のゴムのムーニー粘度の変化について測定した。

また、押出直後および29日経過後に分子量分布（Mw/Mn）を求めた。結果を表1に示す。

さらに、高剪断力付与処理後29日経過した各ゴムについて、下記配合処方に従ってゴム組成物を調製し、ガーベダイ押出試験を行った。結果を表1に示す。

配合組成	ゴム	100重量部
	亜鉛華	5重量部
	ステアリン酸	0.5重量部
	S R Fカーボン#60	40重量部
	老化防止剤	1.5重量部
	パーオキサイド	6重量部

表 1

	比較例		実施例			
	1	2	1	2	3	4
老化防止剤	—	TMDQ 処理後添加	TMDQ	ODA	MBMBP	MBI
<u>ムーニー粘度</u>						
処理前	78	78	78	78	78	78
処理直後	40	40	25	28	31	26
1日後	46	45	26	30	32	26
5日後	56	48	27	31	32	27
8日後	57	50	26	31	34	29
15日後	59	52	26	31	35	29
22日後	62	56	27	32	36	30
29日後	68	58	27	35	38	30
61日後	70	60	27	35	38	30
<u>分子量分布</u>						
処理前	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
処理直後	5.1	5.1	3.5	3.5	3.9	3.4
29日後	7.3	6.5	3.6	3.7	4.0	3.6
<u>ガーベダイ押出</u>						
スエル・気泡	4	4	4	4	4	4
表面肌	1	1	4	4	4	4
コーナー	1	1	4	4	4	4
エッジ	1	1	4	4	4	4
合計	7	7	16	16	16	16

表 1 にみられるとおり、老化防止剤を加えないで高剪断力処理をした場合には、高剪断力処理によってムーニー粘度はかなり低下するものの、保存中にそのムーニー粘度はかなり上昇する（比較例 1）。さらに、その後老化防止剤を配合した場合は保存中のムーニー粘度の上昇がやや緩和されるが、保存安定性の改良効果は小さい（比較例 2）。本発明で用いる老化防止剤の存在下に高剪断力処理を行うとムーニー粘度は、老化防止剤を用いない場合と比較してより大きく低下し、そして保存中にそのムーニー粘度は少し上昇するに過ぎない（実施例 1～4）。特に老化防止剤としてアミン・ケトン系およびメルカプトベンゾイミダゾール系の老化防止剤を用いた場合には保存中における粘度上昇は微かである（実施例



1、4)。

また、ガーベダイ押出試験の結果から、本発明に従って、老化防止剤の存在下に高剪断力付与処理を行った場合には、押出特性が大幅に改良されることがわかる。

#### 実施例 5、6、7、8、比較例 3

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（水素化 NBR、水素化率 90%、ヨウ素価 28、結合アクリロニトリル含有量 36%、ムーニー粘度 78（実施例 5、6、7 および比較例 3）または 140（実施例 8））を、ペレット造粒装置（森山製作所社製、MS 式フィーダールーダー、FR-35 型）を用いて、該ゴムをペレット状に造粒した。該ゴムのペレット 100 重量部と老化防止剤（アミン-ケトン系、ノクラック 224、大内新興社製）3 重量部と老化防止剤（ベンゾイミダゾール系、ノクラック MB：大内新興社製）1 重量部とを定量フィーダーを用い、二軸押出機に投入し、下記条件下に高温で高剪断力処理を行った。結果を表 2 に示す。

二軸押出機：プラスチック工学研究所社製 BT-40、スクリュー径 38 mm、スクリュー長さ 1600 cm、L/D 42、7 バレル構成、処理速度 10 kg/時間

スクリュー回転数 (rpm)	100	300	500
剪断速度 (S-1)	800	2,400	4,000
滞留時間 (秒)	120 ~180	100 ~160	90 ~150

なお、二軸押出機の温度条件は以下のとおりである。

設定温度：バレル 1（投入ゾーン）	30℃
バレル 2（溶融ゾーン）	150℃

バレル 3	2 5 0℃
バレル 4 (混練ゾーン)	2 8 0℃
バレル 5	2 6 0℃
バレル 6 (冷却ゾーン)	2 0 0℃
バレル 7	2 0 0℃
ダイヘッド	2 0 0℃

表 2

	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
老化防止剤 アミンケトン系 ベンゾイミダゾール系	なし なし	3 1	3 1	3 1	3 1
スクリー回転数(rpm) 出口でのゴム温度(℃)	300 278	100 267	300 276	500 283	300 266
ムーニー粘度 処理前 処理直後 1日目 7日目 14日目 32日目 65日目 93日目	57 39 44 50 53 56 60 65	57 40 40 41 41 41 41 41	57 27 28 27 27 27 27 27	57 17 16 17 16 16 16 16	140 48 48 48 48 48 48 47
ゲル 7日目 65日目	0.5 0.8	0.2 0.6	0.5 0.8	0.3 0.1	0.5 0.3

表2の結果から、高剪断力付与処理を250℃～300℃において行うことにより、ムーニー粘度低下後30日間放置している間のムーニー粘度の上昇が5ポイント以下であって、実質的にゲルフリーのゴムを製造できることが分かる。

#### 実施例9、10、比較例4、5

ムーニー粘度142の水素化NBR（ゼットポール2020H、結合アクリロニトリル含有量36%、ヨウ素価28、日本ゼオン株式会社製）を、本発明の方

法により二軸押出機を使用して、下記の条件下にそのムーニー粘度を低下させたものについて、加工性および硫黄系加硫剤を配合したときの加硫物性について評価した。結果を表 3 に示す。

ペレット造粒装置：実施例 5 で使用した装置と同じ

老化防止剤：種類、使用量とも実施例 5 と同じ

スクリー回転数 (rpm)	200	300
剪断速度 (S <sup>-1</sup> )	1,600	2,400
滞留時間 (秒)	110 ~170	100 ~160

比較例 4 では、比較例 1 で調製した水素化 NBR、比較例 5 では、ムーニー粘度 56 の水素化 NBR (ゼットポール 2020 L、結合アクリロニトリル含有量 36%、ヨウ素価 28、日本ゼオン株式会社製) を使用した。

表 3

	比較例 4	比較例 5	実施例 9	実施例 10
配合				
ゴム	100	100	100	100
ZnO # 1	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1
カーボンブラック	50	50	50	50
可塑剤 (TOTM)	5	5	5	5
ノクラック 445	1.5	1.5	1.5	1.5
ノクラック MBZ	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5
ノクセラー TT	1.5	1.5	1.5	1.5
ノクセラー M	0.5	0.5	0.5	0.5
<u>ムーニー粘度 (100 °C、ML<sub>1+4</sub>)</u>				
低ムーニー化処理前	78	*	142	142
30日放置後のムーニー粘度	68	56	69	57
加工性評価				
パンバリー混練時の 電力消費量 (kW)	8.3	7.6	7.5	6.8
ロールバギング性	D	C	B	A
<u>ガーベダイ押出し試験</u>				
g/min (n=4 の平均)	31.7	36.8	35.8	40.3
cm/min (n=4 の平均)	63.6	64.8	65.4	68.5
スエル (%)	80.0	92.1	99.7	102.8
評点: エッジ	1.5	2.5	4.0	4.0
コーナー	2.0	2.5	4.0	4.0
肌	1.5	2.5	3.5	4.0
形状	4.0	4.0	4.0	4.0
(合計点)	9.0	11.5	15.5	16.0
<u>フィラーゲル (重量%)</u>	0.4	0.2	6.7	7.5
<u>引張り試験</u>				
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	205	229	252	253
伸び (%)	420	540	510	530
100% 引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	25	27	30	27
200% 引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	60	63	74	67
300% 引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	100	102	122	112
<u>圧縮永久歪み試験 (150 °C × 70 時間)</u>				
歪み率 (%)	77.0	76.7	71.3	73.7

実施例 11、12、13、比較例 6、7

ムーニー粘度 113 の水素化 NBR（ゼットポール 2020H、結合アクリロニトリル含有量 36%、ヨウ素価 11、日本ゼオン株式会社製）を、本発明の方法により二軸押出機を使用して、下記条件下にそのムーニー粘度を低下させたものについて、加工性および有機過氧化物系加硫剤を配合したときの加硫物性について評価した。結果を表 4 に示す。

ペレット造粒装置：実施例 5 で使用したものと同じ

老化防止剤：種類、量とも実施例 5 と同じ

実施例 No.	11	12	13
スクリー回転数 (rpm)	200	300	400
剪断速度 (S <sup>-1</sup> )	1,600	2,400	3,200
滞留時間 (秒)	110 ~170	100 ~160	90 ~150

なお、比較例 6 では、比較例 1 で調製した水素化 NBR、比較例 7 では、ムーニー粘度 65 の水素化 NBR（ゼットポール 2020L、結合アクリロニトリル量 36%、ヨウ素価 11、日本ゼオン株式会社製）を使用した。結果を表 4 に示す。

表 4

	比較例 6	比較例 7	実施例 11	実施例 12	実施例 13
配合 ゴム カーボンブラック S R F ペロキシモン F-40	100 50 5	100 50 5	100 50 5	100 50 5	100 50 5
<u>ムーニー粘度</u> (100 °C、ML <sub>1+4</sub> )					
低ムーニー化処理前	78	*	113	113	113
30日放置後のムーニー粘度	68	65	71	57	26
<u>加工性評価</u>					
バンバリー混練時の 電力消費量 (kW)	8.2	7.4	6.7	6.2	5.3
ロールバギング限界の 間隙 (mm)	3.5	4.0	4.5	5.5	バギン グなし
ロール加工性	D	D	B	B	A
<u>ガーベダイ押出し試験</u>					
g/min (n=4 の平均)	45.3	50.8	58.2	56.8	58.3
cm/min (n=4 の平均)	112.8	118.4	128.5	135.4	126.4
スエル (%)	50.2	49.5	55.8	59.2	50.8
評点: エッジ	1.5	2.5	3.0	3.0	4.0
コーナー	2.0	2.0	3.0	4.0	4.0
表面肌	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0
形状	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(合計点)	9.5	10.5	14.0	15.0	16.0
<u>フィラーゲル (重量%)</u>	0.5	0.3	18.4	16.8	19.2
<u>引張り試験</u>					
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	205	215	242	238	214
伸び (%)	400	490	440	410	440
100%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	31	33	42	42	38
200%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	85	91	119	116	98
300%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	140	151	189	190	167
<u>圧縮永久歪み試験</u> (150 °C × 70 時間)					
歪み率 (%)	33.5	32.3	26.3	28.4	29.0

表3および表4から、本発明の高剪断力処理によって得られるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを使用することにより、加工性に特に優れ、バンパリーの電力消費量も低く、混練工程での電力消費の削減、混練時間の短縮につながるゴム組成物が得られることが判る。ガーベダイ押出し試験の結果も特に優れ、チューブやホースなどに有用な組成物として提供できる。また、同程度のムーニー粘度を有するゴムおよびムーニー低下処理後30日放置した間のムーニー粘度の上昇が10ポイント以上の水素化NBRと比較すると、二軸押出機で低ムーニー化処理した本発明のゴムは加工性に優れることが判る。

二軸押出機で低ムーニー化したものは、フィラーゲルが多く、カーボンの分散性が向上したことを示している。それに伴い、加硫物物性の強度が向上する。また、耐摩耗性の改善、耐油性の改善も期待できる。

通常ムーニー粘度が低くなると、強度の低下など物性的には低下の傾向があるが、低ムーニー化品は、加工性の大幅な改善に併せ、物性の改善をも達成したゴム組成物であることが見出された。

#### 実施例14、15、16、17、18、比較例8、9、11、12

実施例11、12、13で調製した高剪断力処理ゴム100部に対してカーボンブラックを150部配合したもの（実施例14、15、16）および実施例12、13で調製した高剪断力処理したゴム100部にカーボンブラックを200部配合したもの（実施例17、18）について、加工性および有機過氧化物系加硫剤を配合したときの加硫物性について評価した。結果を表5および6に示す。

なお、比較例8および10では、比較例1で調製した水素化NBR、比較例9および11では、ムーニー粘度65の水素化NBR（ゼットポール2010L、結合アクリロニトリル含有量36%、ヨウ素価11、日本ゼオン株式会社製）をそれぞれ使用した。

表 5

	比較例 8	比較例 9	実施例 14	実施例 15	実施例 16
配合					
ゴム	100	100	100	100	100
カーボンブラック S R F	150	150	150	150	150
ペロキシモンF-40	5	5	5	5	5
ムーニー粘度					
(100 °C、ML <sub>1+4</sub> )					
低ムーニー化処理前	78	*	113	113	113
30日放置後のムーニー粘度	68	65	71	57	26
加工性評価					
バンバリー混練時の 電力消費量 (kW)	8.3	7.8	7.2	6.6	5.9
ロールバギング限界の 間隙 (mm)	1.5	2.0	3.5	3.5	4.0
ロール加工性	D	D	B	B	B
引張り試験					
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	225	214	256	238	225
伸び (%)	100	130	120	120	120
100%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	180	186	234	217	200
硬さ (J I S A)	91	92	92	92	91



表 6

	比較例 10	比較例 11	実施例 17	実施例 18
配合 ゴム カーボンブラックSRF ペロキシモンF-40	100 200 5	100 200 5	100 200 5	100 200 5
ムーニー粘度 (100℃、ML <sub>1+4</sub> )				
低ムーニー化処理前	78	*	113	113
30日放置後のムーニー粘度	68	65	57	26
加工性評価 バンバリー混練時の 電力消費量(kW) ロールバギング限界の 間隙(mm) ロール加工性	粉末状に変化し てしまいバンバ リー混練できず		7.1	6.9
			2.0	2.5
			B	B
引張り試験 引張り強さ(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸び(%) 100%引張り応力(kgf/cm <sup>2</sup> ) 硬さ(JIS A)	— — — —	— — — —	198 90 154 167 95	192 100 148 152 96

表5および6より、本発明の高剪断力処理によって得られたゴムは、カーボンブラックの高充填配合においても良好な加工性を示し、加硫物性も良好である。

#### 実施例19、20、21、比較例12、13

実施例5で調製した水素化NBR(LZP-2)、実施例6で調製した水素化NBR(LZP-3)を市販の水素化NBR(ゼットポール2020、結合アクリロニトリル含有量36%、ヨウ素価28、ムーニー粘度78; ZP2020L、結合アクリロニトリル含有量36%、ヨウ素価28、ムーニー粘度78、日本ゼオン株式会社製)と混合したゴム混合物について、加工性および硫黄系加硫剤を配合したときの加硫物性について評価した。比較のために、比較例3で調製した水素化NBR(LZP-1)と市販の水素化NBR(ゼットポール2020、

ゼットボール 2020 L) とを混合したものについても同様に評価した。結果を表 7 に示す。

表 7

ゴム	ムーニー 粘度	実施例 19	実施例 20	比較例 12	比較例 13	実施例 21
ZP2020	78	70	50	50	—	—
ZP2020L	57	—	—	—	95	95
LZP-1	54(30日後)	—	—	50	5	—
LZP-2	41(30日後)	—	50	—	—	—
LZP-3	16(30日後)	30	—	—	—	5
配合						
亜鉛華		5	5	5	5	5
ステアリン酸		1	1	1	1	1
カーボンブラック FEF		50	50	50	50	50
老化防止剤 1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤 2		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤 1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 2		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ムーニー粘度 (100℃、ML <sub>1+4</sub> )						
ポリマームーニー粘度		54	56	58	56	55
コンパウンドムーニー 粘度		63	65	69	70	71
加工性評価						
バンバリー混練時の 電力消費量 (kW)		7.1	7.4	8.0	8.9	8.8
ロール加工性		A	A	B	B	A
ロールバギング間隙 限界値		4.0	3.5	3.0	2.5	2.5
ガーベダイ押出し試験						
g/min (n=4の平均)		39.7	46.8	34.3	31.7	32.5
cm/min (n=4の平均)		65.3	68.9	65.3	62.2	64.3
スエル (%)		92.5	89.3	86.5	76.8	78.9
評点：エッジ		3	4	3	2	3
コーナー		4	4	3	3	3
表面肌		4	4	3	3	4
形状		4	4	3	4	4
(合計点)		15	16	12	12	14
引張り試験						
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )		268	265	261	252	255
伸び (%)		510	520	500	510	520
100%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )		30	28	27	27	27
300%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )		118	118	112	116	118

表 7 の結果より、本発明の高剪断力処理によって得られたゴムは、市販の水素化 NBR と混合することにより、その加工性を改良できることが分かる。

実施例 22、23、24、25、26、27、比較例 14、15、16

実施例 12 で調製した水素化 NBR (LZP-4、ムーニー粘度 57) および実施例 13 で調製した水素化 NBR (LZP-5、ムーニー粘度 26) を市販のエチレン系飽和型共重合体ゴム (EPDM ケルタン 4778F、ヨウ素価 18、ムーニー粘度 64、出光石油化学株式会社製) と混合したゴム混合物について、加工性および有機過酸化物系加硫剤を配合したときの加硫物性について評価した。

ただし、LZP-5 については、さらに水素化 NBR (ゼットポール 2010、結合アクリロニトリル含有量 36%、ヨウ素価 11、日本ゼオン株式会社製) も混合した。また、

比較として、比較例 3 で調製した水素化 NBR (LZP-1、ムーニー粘度 54) を使用した場合も同様に評価した。結果を表 8 および表 9 に示す。

表 8

	実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 14	比較例 15	比較例 16
LZP-4	30	50	70	—	—	—
Zp2010	—	—	—	—	50	100
EPDM(出光ケルタン 4778F)	70	50	30	100	50	—
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
SRF カーボンブラック	40	40	40	40	40	40
バルカップ 40KE	3	3	3	3	3	3
ロール加工性	B	A	A	C	C	C
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	234	248	263	241	232	277
伸び (%)	290	380	390	220	310	430
100% 引張応力	48	45	52	58	54	36
200% 引張応力	153	148	168	205	154	113
硬さ Shore A	75	73	74	76	73	68

表 9

	実施例 25	実施例 26	実施例 27
L Z P - 5	10	10	10
Z p 2 0 1 0	20	40	60
EPDM ( 出光ケルタン 4778F)	70	50	30
ステアリン酸	1	1	1
SRF カーボンブラック	40	40	40
バルカップ 4 0 K E	3	3	3
ロール加工性	B	B	B
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	222	243	238
伸び (%)	270	320	310
1 0 0 % 引張応力	51	49	47
2 0 0 % 引張応力	152	157	148
硬さ Shore A	76	73	73

表 8 および表 9 の結果より、本発明の高剪断力処理によって得られたゴムは、市販のエチレン系飽和型共重合体ゴムと混合することにより、その加工性を改良できることが分かる。

#### 実施例 2 8、2 9、3 0、比較例 1 7、1 8、1 9

実施例 5 で調製した水素化 N B R ( L Z P - 2、ムーニー粘度 4 1 ) を市販のポリアクリル酸エステル共重合体ゴム ( A R 7 1 ムーニー粘度 5 0、日本ゼオン株式会社製 ) と混合したゴム混合物について、加工性および有機過氧化物系加硫剤を配合したときの加硫物性について評価した。加硫は 1 7 0 ° C で 2 0 分間行った。比較として、比較例 3 で調製した水素化 N B R ( L Z P - 1、ムーニー粘度 5 4 ) を使用した場合も同様に評価した。結果を表 1 0 に示す。

表 10

	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 17	比較例 18	比較例 19
L Z P - 2	30	50	70	—	—	—
L Z P - 1	—	—	—	—	50	100
A R	70	50	30	100	50	—
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
SRF カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
バルカップ 40 K E	5	5	5	5	5	5
ナウガード 445	1	1	1	1	1	1
ロール加工性	B	B	A	D	D	C
加硫特性						
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	174	182	201	103	135	226
伸び (%)	360	350	370	280	260	390
100%引張応力	36	35	38	25	32	36
200%引張応力	73	86	138	53	72	146
硬さ Shore A	66	68	67	66	68	70

表 10 の結果より、本発明の高剪断力処理によって得られたゴムは、市販のポリアクリル酸エステル共重合ゴムと混合することにより、その加工性を改良できることが分かる。

#### 実施例 31、32、比較例 20、21、22

実施例 9 で調製した水素化 NBR (L Z P - 6) または実施例 10 で調製した水素化 NBR (L Z P - 7) を市販のフッ素ゴム (テクノフロン 710、ムーニー粘度 50、日本ゼオン株式会社製) と混合したゴム混合物について、加工性および加硫物性を評価した。比較として、比較例 3 で調製した水素化 NBR (L Z P - 1、ムーニー粘度 54) または市販の水素化 NBR (Z P 2010、アクリロニトリル 36%、ヨウ素価 11、ムーニー粘度 85、日本ゼオン株式会社製) を使用した場合も同様に評価した。結果を表 11 に示す。

なお、フッ素ゴムの配合 (配合 A) およびニトリル基含有高飽和共重合ゴム (HNBR) の配合 (配合 B) は以下のとおりである。

配合A

テクノフロンP 7 1 0	1 0 0 部
サーマックスMT	3 0 部
亜鉛華# 1	3 部
TAIC	3 部
パーヘキサ 2 5 B - 4 0	3 部

配合B

HNBR	1 0 0 部
S R Fカーボンブラック	5 0 部
ノクラックMBZ	1 . 5 部
ナウガード 4 4 5	1 . 5 部
バルカップ 4 0 K E	6 部

表 11

ポリマー	比較例			実施例	
	20	21	22	31	32
フッ素ゴム 組成物 P710	100	70	70	70	70
HNBR組成物 ZP2010	—	30	—	—	—
LZP-1	—	—	30	—	—
LZP-6	—	—	—	30	—
LZP-7	—	—	—	—	30
<u>ロール加工性</u>	C	C	C	B	B
<u>キュラストメーター</u>					
MH ( $V_{max}$ ) (kg・cm)	50	53	52	55	54
ML ( $V_{min}$ ) (kg・cm)	11	9	8	8	8
T5 (分)	1.3	1.6	1.7	1.6	1.6
T95 (分)	9.1	13.4	13.6	13.2	13.6
<u>引張試験</u>					
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	187	189	178	205	198
伸び (%)	240	190	180	240	250
100%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	47	84	78	49	56
200%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	150	—	—	166	156
硬さ (JIS A)	66	73	72	68	67
<u>ガーベダイ押出し試験</u>					
g/min (n=4の平均)	67.3	57.4	56.3	60.3	62.8
cm/min (n=4の平均)	106.8	115.3	118.4	123.7	133.1
スエル (%)	46.4	48.3	51.2	53.5	53.2
評点：エッジ	3	3	3	3	3
コーナー	2	2	3	3	4
肌	2	2	3	4	4
形状	1	3	3	4	4
(合計点)	9	10	12	14	15

実施例 33、34、35 比較例 23、24、25、26

実施例 10 で調製した水素化 NBR (LZP-8) を市販のポリエーテルゴム (ゼクロン 2000、ムーニー粘度 96、日本ゼオン株式会社製) および水素化



NBRにジメタクリル酸亜鉛を配合してなる高強度エラストマー組成物（ZSC 2295、ムーニー粘度85、日本ゼオン株式会社製）と混合したゴム混合物について、加工性および加硫物性を評価した。比較として、比較例3で調製した水素化NBR（LZP-1、ムーニー粘度54）を使用した場合も同様に評価した。結果を表12に示す。

また、ポリエーテルゴム（ゼクロン）の配合（配合C）の配合およびニトリル基含有高飽和共重合ゴム（HNBR）の配合（配合D）は以下のとおりである。LZP-8とZSC 2295との混合物については、LZP-8、35部、HNBR 65部、バルカップ40KE（有機過酸化物系加硫剤）を配合した。

#### 配合C

ゼクロン2000	100部
カープレックス1120	40部
酸化マグネシウム#150	10部
グレッグG-8208	1部
ナウガード445	1.5部
ノクラック224	1.5部
ジスネットF	0.9部

#### 配合D

HNBR	100部
カープレックス1120	40部
酸化マグネシウム#150	10部
グレッグG-8208	1部
ナウガード445	1.5部
ノクラック224	1.5部
バルカップ40KE	7部

表 1 2

	比較例		実施例	比較例	実施例	実施例	比較例
	23	24	33	25	34	35	26
コ・ム セ・クロン 2000 L Z P-1 L Z P-8 Z S C 2295	100 - - -	70 30 - -	70 - 30 -	30 70 - -	30 - 70 -	- - 35 65	- - 35 65
ロール加工性	C	C	A	C	A	A	A
キュラストメータ試験条件							
MH ( $V_{max}$ ) (kg・cm)	-	-	-	-	-	42.2	39.2
ML ( $V_{min}$ ) (kg・cm)	-	-	-	-	-	1.6	1.6
T10 (分)	-	-	-	-	-	1.1	1.1
T90 (分)	-	-	-	-	-	12.1	12.3
引張試験							
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	92	168	183	118	137	489	460
伸び	290	480	420	310	330	490	500
100%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	47	32	42	39	43	70	67
200%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	68	53	58	68	72	-	-
300%引張り応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	74	86	94	99	245	210
硬さ (J I S A)	72	68	69	63	64	83	83
ガ・ベ・タイ押し出し試験(ハ・レル温度60℃、タイ温度80℃、回転数50rpm)							
g/min (n=4の平均)	32.5	33.5	45.0	35.3	52.5	-	-
cm/min (n=4の平均)	52.8	54.0	63.0	55.0	67.0	-	-
スエール (%)	89.0	86.5	87.5	82.0	89.5	-	-
評点: エッジ	3	3	4	3	4	-	-
コーナ-	3	3	4	3	4	-	-
肌	3	3	4	3	4	-	-
形状	2	4	4	3	4	-	-
(合計点)	11	13	16	12	16	-	-

表 1 1 および表 1 2 の結果より、本発明の高剪断力処理によって得られたゴムは、市販のポリエーテルゴム、フッ素ゴムおよび水素化 NBR にジメタクリル酸亜鉛を配合してなる高強度エラストマー組成物とそれぞれ混合することにより、それらの加工性を改良できることが分かる。

#### 実施例 3 6、比較例 2 7

実施例 5 で調製した水素化 NBR (L Z P - 2、ムーニー粘度 4 1) または比較例 3 で調製した水素化 NBR (L Z P - 1、ムーニー粘度 5 4) と各種繊維との複合体についてゴムと繊維との接着性を評価した。結果を表 1 4 に示す。本発明によるゴム L Z P - 2 は、L Z P - 2 が 1 0 0 重量部について実施例 1 9 の配合剤を配合し、ロール上で混練の後、約 2 . 5 mm 厚のゴム配合物シートを調製した。各種繊維は、水素化 NBR のラテックス (ヨウ素価 1 5、平均粒径 0 . 1 0  $\mu$ m、固形分 4 0 重量%、pH 1 0 . 5) を用いた R F L 液からなる接着組成物で処理した後、ゴム配合物シートと加硫接着したゴムと繊維との複合体を調製した。R F L 液からなる接着剤組成物の調製は表 1 3 の処方に従い配合した。

表 1 3

(R F 液)	
レゾルシン	1 1 . 0 部
ホルマリン (3 7 %)	1 6 . 2 部
カセイソーダ (1 0 %)	3 . 0 部
水	2 3 5 . 8 部
合計	2 6 6 . 0 部
(R F L 液)	
ラテックス	2 5 0 . 0 部
R F 液	2 6 6 . 0 部
アンモニア水 (1 4 %)	2 2 . 6 部
水	4 7 . 9 部
合計	5 8 6 . 5 部

接着剤組成物を用いて試験用シングルコードディップマシンで各繊維を浸漬処理して処理コードを調製した。なお、使用した繊維の種類および処理方法は以

下の通りである。

ナイロンコード（6－ナイロン、構造1260D／2）およびレーヨンコード（3－Super、構造1650D／2）は、それぞれRFL混合物で接着前処理を行ない抗張体用コードを作成した。

ポリエステルコード（ポリエチレンテレフタレート、構造1500 D／3）は、前記RFL液600部と2，6－ビス（2，4－ジヒドロキシフェニルメチル－4－クロロフェノール組成物400部とを配合した混合液に浸漬し、245℃で1分間熱処理した後RFL液に浸漬し、230℃で1分間熱処理をして抗張体用コードを作成した。

アラミド繊維（デュポン社製 ケプラー、構造1500D／2127T／m）は、下記の前処理液に浸漬し220℃で2分間加熱処理をした後、RFL液に浸漬し、230℃で1分間熱処理して抗張体用コードを得た。

#### 前処理液組成

グリセリンのジグリシジルエーテル	2. 22重量部
10%NaOH水溶液	0. 28重量部
5%“AEROSOL”OT	0. 56重量部
（75%固形分）＊	
水	96. 94重量部
合計	100. 00重量部

＊ 日本アエロジル社製品

ガラス繊維コード（ECG150 3／10 20S構造）はα－アミノプロピルトリエトキシシランの5%の水分散液に浸漬後150℃で3分間加熱処理した後、RFL液に浸漬し、さらに200℃で1分間熱処理して抗張体用コードを得た。

このようにして得られた処理コードを、被着体ゴム配合物に埋め込み長さ8mmで埋め込み、プレス圧5MPa、150℃で30分間加硫して繊維とゴムとの複合体を得た。

得られた複合体についてASTM D2138－72などに準拠してコード引

抜き試験を行なって初期接着力を測定した。同様にして得られた複合体を120℃で168時間空気オープン中で耐熱処理したあとのコード引抜き試験を行なって耐熱接着力を測定した。その結果を表14に示す。

表 1 4

	実 施 例 36	比 較 例 27
配合		
L Z P - 2	100	-
L Z P - 1	-	100
Z n O # 1	5	5
ステアリン酸	1	1
カーボンブラック	40	50
ペロキシモンF-40	6	6
繊維（帆布）接着性		
ナイロン		
剥離強度（N／25mm）	360	310
剥離部位	ゴム破壊	ゴム破壊
レーヨン		
剥離強度（N／25mm）	340	300
剥離部位	ゴム破壊	部分ゴム破壊
ポリエステル		
剥離強度（N／25mm）	320	290
剥離部位	ゴム破壊	部分ゴム破壊
アラミド繊維		
剥離強度（N／25mm）	320	290
剥離部位	ゴム破壊	部分ゴム破壊
ガラス繊維		
剥離強度（N／25mm）	330	280
剥離部位	ゴム破壊	部分ゴム破壊

表14から、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと繊維との複合体は接着強度が改善されていることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の方法に従って、老化防止剤の存在下に高剪断力付与処理を行うことに

よって、ムーニー粘度が低下し、加工性のよいニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが得られる。このように高剪断力付与処理された低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、その粘度の経時変化が小さく、保存安定性に優れている。

上記の加工性の改良されたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、各種の繊維と複合体を形成することができる。ゴムを補強用繊維と組合せて、例えば、Vベルトや歯付ベルトのような伝導ベルトとして用いると、ゴムが繊維間隙に十分に侵入し、充満するので、強度特性に優れた繊維補強ゴム構造体を得られる。この複合体は高温の空气中または油中で繰返し屈曲変形が加わる環境下で使用されるベルトに最適である。このようなベルトとしては、例えば、タイミングベルトなどの動力伝達ベルト、コンベアベルトなどがある。

さらに、上記のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを各種の耐熱性ゴムと混合することにより、加工性が改良された耐熱性ゴム混合物を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 老化防止剤の存在下に高剪断力を付与することによってそのムーニー粘度を15ポイント以上低下させたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、ムーニー粘度が5～135であり、重合平均分子量 $M_w$ ／数平均分子量 $M_n$ 比が3～5であり、かつ、ムーニー粘度を低下させた後、室温の空气中に30日間放置せる間のムーニー粘度の上昇が10ポイント以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。

2. ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、エチレン性不飽和ニトリル単量体、ジエン系単量体および任意成分である共重合可能な単量体との共重合体の水素化物であって、エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を10～60重量%含み、且つ、ヨウ素価が120以下である請求の範囲第1項記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。

3. ムーニー粘度が20～90である請求の範囲第1項または第2項記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。

4. ムーニー粘度を低下させた後、室温の空气中に30日間放置せる間のムーニー粘度の上昇が5ポイント以下である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。

5. ニトリル基含有高飽和ゴム共重合ゴムに高剪断力を付与することによってそのムーニー粘度を低下させる方法において、老化防止剤の存在下に高剪断力を付与することを特徴とする低ムーニー・ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法。

6. ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、エチレン性不飽和ニトリル単量体、ジエン系単量体および任意成分である共重合可能な単量体との共重合体の水素化物であって、エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を10～60重量%含み、且つ、ヨウ素価が120以下である請求の範囲第5項記載の製造方法。

7. ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100重量部に対し、芳香族二級アミン系、アミン・ケトン系、メルカプトベンゾイミダゾール系、ビスフェノール系

、モノフェノール系、チオビスフェノール系、ヒドロキノン系、ニッケル塩系、チオウレア系、チオエーテル系およびリン系の各老化防止剤の中から選ばれる少なくとも一種の老化防止剤 1 ～ 10 重量部の存在下に高剪断力を付与する請求の範囲第 5 項または第 6 項記載の製造方法。

8. ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 100 重量部に対して、芳香族二級アミン系老化防止剤、芳香族アミンとケトンとの縮合物である老化防止剤、メルカプトベンゾイミダゾール系老化防止剤およびビスフェノール系老化防止剤の中から選ばれる少なくとも一種の老化防止剤 1 ～ 10 重量部の存在下に高剪断力を付与する請求の範囲第 5 項または第 6 項記載の製造方法。

9. ムーニー粘度 60 ～ 150 のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに高剪断力を付与することによってムーニー粘度を 15 ポイント以上低下させて、ムーニー粘度 5 ～ 135 を有するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを生成せしめる請求の範囲第 5 項～第 8 項のいずれかに記載の製造方法。

10. ムーニー粘度 60 ～ 150 のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに高剪断力を付与することによってムーニー粘度を 30 ポイント以上低下させて、ムーニー粘度 20 ～ 90 を有するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを生成せしめる請求の範囲第 5 項～第 8 項のいずれかに記載の製造方法。

11. 酸素供与体の実質的不存在下に剪断速度 500 ～ 5,000 S<sup>-1</sup>、温度 180 ～ 380℃において高剪断力を付与する請求の範囲第 5 項～第 10 項のいずれかに記載の製造方法。

12. 重合平均分子量  $M_w$  / 数平均分子量  $M_n$  比が 3 ～ 5 であり、かつ、ムーニー粘度を低下させた後、室温の空气中に 30 日間放置せる間のムーニー粘度の上昇が 10 ポイント以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを生成せしめる請求の範囲第 5 項～第 11 項のいずれかに記載の製造方法。

13. 複数のバレルから構成される押出機を用い、温度 240 ～ 320℃において高剪断力を付与する請求の範囲第 5 項～第 12 項のいずれかに記載の製造方法。

14. 請求の範囲第 1 項記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと耐熱性ゴ



ムとの混合物であって、該ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを少なくとも5重量%以上含有することを特徴とする耐熱性ゴム組成物。

15. 耐熱性ゴムがニトリル基含有不飽和共重合体ゴムおよびその水素化物、エチレン系飽和型共重合体ゴム、ポリアクリル酸エステル系重合体ゴム、ポリエーテルゴムおよびフッ素ゴムの中から選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第14項記載の耐熱性ゴム組成物。

16. 請求の範囲第1項記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと繊維とからなるゴムと繊維との複合体。

17. レゾルシンーホルマリン初期縮合物の水溶液とゴムラテックスとの混合物で処理した繊維をニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと加硫接着せしめてなる請求の範囲第16項記載の複合体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01099

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08L15/00, C08K5/18, C08K5/41, B29B13/00, C08J5/00 //  
(C08L15/00, C08L21:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08L15/00-15/02, C08L21/00-21/02, C08K5/00-5/59,  
B29B13/00-13/10, C08J5/00-5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-122103, A (Bayer AG.), May 24, 1991 (24. 05. 91), Claim & EP, 419952, A	1 - 17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 10, 1997 (10. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

June 24, 1997 (24. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C08L15/00, C08K5/18, C08K5/41, B29B13/00,  
C08J5/00// (C08L15/00, C08L21:00)

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C08L15/00-15/02, C08L21/00-21/02  
C08K5/00-5/59, B29B13/00-13/10, C08J5/00-5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 3-122103, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 24. 5月. 1991 (24. 05. 91), 特許請求の範囲 & E P, 419952, A	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 97

国際調査報告の発送日

24.06.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三 谷 祥 子

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

4 J 9362

